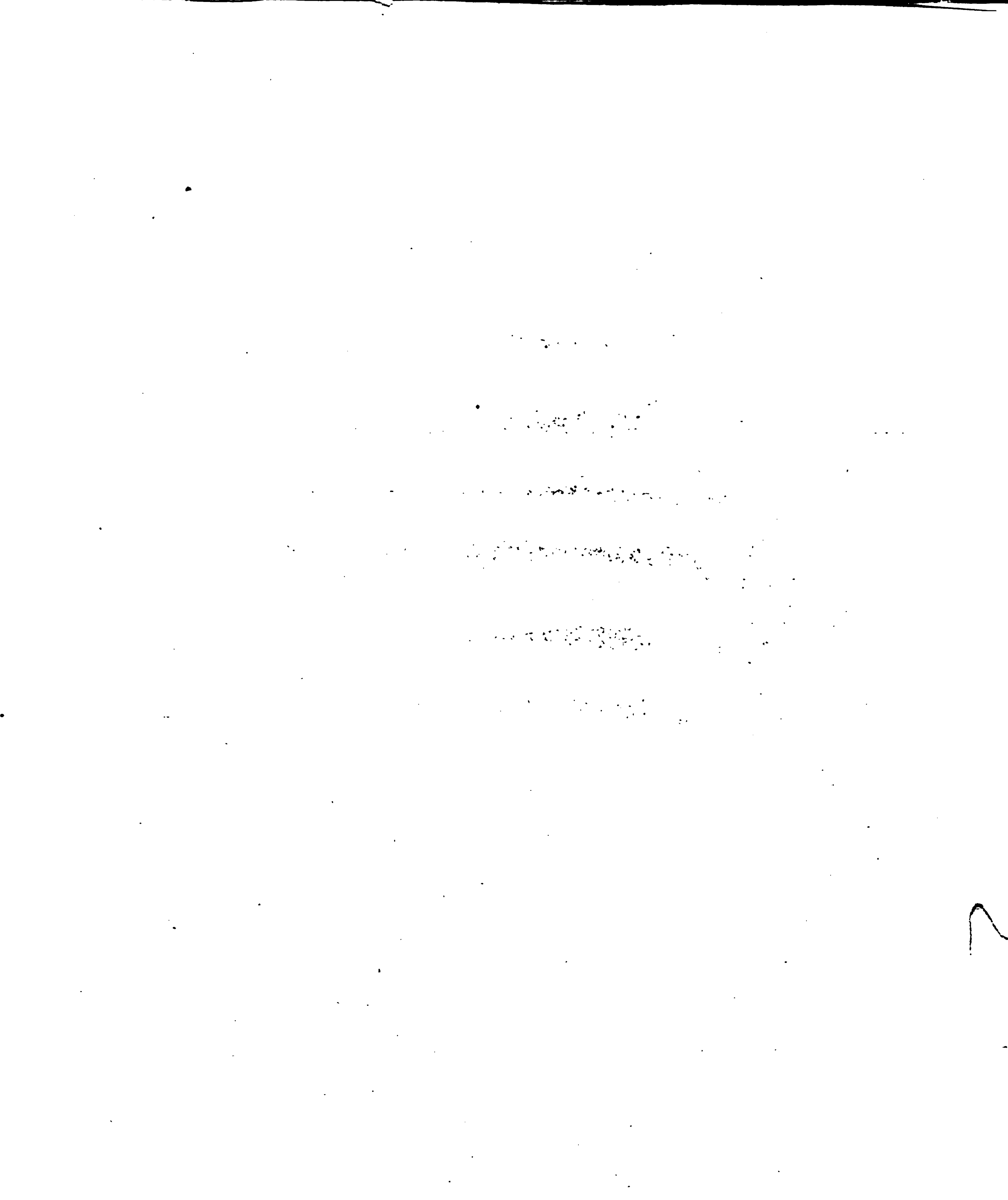

Chem
478
85. 3





N° D'ORDRE
533.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE DOCTORAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR M. ALBERT COLSON,
Répétiteur à l'École Polytechnique.

1re THÈSE. — RECHERCHES SUR LES SUBSTITUTIONS DANS LES MÉTHYLBENZINES.
2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 9 avril 1885, devant la Commission d'Examen.

MM. TROOST, *Président.*
FRIEDEL, LIPPMANN, } *Examinateurs.*

PARIS,
GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES,
SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,
Quai des Augustins, 55.

1885

ACADÉMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
DOYEN	MILNE EDWARDS, Professeur.	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
PROFESSEUR HONORAIRE	PASTEUR.	
PROFESSEURS	P. DESAINS	Physique.
	HÉBERT	Géologie.
	DUCHARTRE	Botanique.
	JAMIN	Physique.
	DE LACAZE-DUTHIERS	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	BERT	Physiologie.
	HERMITE	Algèbre supérieure.
	BOUQUET	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	TROOST	Chimie.
	FRIEDEL	Chimie organique.
	O. BONNET	Astronomie.
	DARBOUX	Géométrie supérieure.
	DEBRAY	Chimie.
	TISSERAND	Astronomie.
	LIPPMANN	Calcul des probabilités, Physique mathématique.
	HAUTEFEUILLE	Minéralogie.
CHARGÉS DE COURS	APPELL	Mécanique rationnelle.
	POINCARÉ	Mécanique physique et expérimentale.
AGRÉGÉS	BERTRAND	Sciences mathématiques.
	J. VIEILLE	Sciences mathématiques.
	PELIGOT	Sciences physiques.
SECRÉTAIRE	PHILIPPON.	

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS, SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,
10748 Quai des Augustins, 55.

A

MONSIEUR GRIMAUX,

PROFESSEUR A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Ce travail est dédié.

A. COLSON.

PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES

SUR LES SUBSTITUTIONS

DANS LES MÉTHYLBENZINES.

INTRODUCTION.

Les produits de substitution dans les chaînes latérales des hydrocarbures aromatiques sont encore peu connus, les dérivés du toluène et du paraxylène ayant seuls, jusqu'ici, été étudiés avec soin. Je me suis proposé de compléter l'histoire de ces composés, particulièrement celle des dérivés bisubstitués, dans le but de trouver leurs propriétés communes et des relations unissant entre eux les isomères ou les homologues.

HISTORIQUE.

La découverte des alcools aromatiques est due à M. Cannizzaro (¹) qui décrivit l'alcool benzylique en 1853, l'alcool tolylique en 1862, et qui identifia le chlorure de benzyle isolé par H. Deville avec l'éther chlorhydrique de l'alcool benzylique (²). Malgré ces remarquables travaux, la préparation du chlorure de benzyle présentait des ano-

(¹) Cannizzaro, *Annales de Chim. et de Phys.*, 3ᵉ série, t. XL, p. 234.
(²) *Ibid.*, 3ᵉ série, t. XLV, p. 408.

malies qui disparurent en 1866, après que MM. Beilstein et Geitner ([1]) eurent déterminé les conditions favorables à la substitution du chlore à l'hydrogène dans le groupe méthyl du toluène. L'action du brome sur le même carbure, étudiée par MM. Lauth et Grimaux ([2]), confirma les résultats publiés par les savants russes. En 1867, Volrath en Allemagne ([3]), MM. Lauth et Grimaux en France ([4]), établirent que le chlore réagit à chaud sur le xylène comme sur le toluène, mais il est probable que les dérivés alcooliques décrits par ces savants étaient des mélanges, les travaux de M. Fittig sur l'isomérie des trois xylènes n'ayant pas encore paru. Pour clore la série des monodérivés, je signalerai la préparation du chlorure métaxylique par M. Gundelach en 1876 ([5]) et une préparation (moins bonne que la précédente) des monobromures xylyliques par MM. Radziszewski et Wispek en 1882 ([6]).

A l'époque où j'entrepris mes recherches, on ne connaissait d'autres composés bisubstitués que ceux du paraxylène : M. Grimaux, en partant du bichlorure dérivé de ce carbure, avait découvert le premier glycol aromatique, ses éthers et l'aldéhyde correspondant, l'aldéhyde téréphtalique ([7]); les travaux tentés en vue d'isoler les autres isomères étaient pour la plupart erronés ou incomplets.

M. Rayman ([8]) avait indiqué comme bichlorure d'orthoxylène

$$C^6H^4(CH^2Cl)^2$$

([1]) Beilstein et Geitner, *Ann. der Chem und Pharm.*, t. CXXXIX, p. 332.

([2]) Lauth et Grimaux, *Bulletin de la Soc. chim.*, p. 109; 1867.

([3]) Volrath, *Zeitschrift für Chemie*, p. 488; 1866; *Bulletin de la Soc. chim.*, t. VII, p. 342.

([4]) Lauth et Grimaux, *Bulletin de la Soc. chim.*, t. VII, p. 233.

([5]) Ch. Gundelach, *Bulletin de la Soc. chim.*, t. XXVI, p. 42.

([6]) Radziszewski et Wispek, *Berliner Berichte*, p. 1743; 1882.

([7]) Grimaux, *Comptes rendus*, 1876; *Annales de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XXVI, p. 331; 1872.

([8]) Rayman, *Bulletin de la Soc. chim.*, t. XXVI, p. 42.

un corps fusible à 103° qui, d'après mes études, appartient à la série du paraxylène.

M. Hessert [1], dans un Mémoire sur le phtalide, avait assimilé au glycol phtalique un produit solide, impur, fusible entre 56° et 62°. Ce corps fournissait, par l'action du gaz chlorhydrique, un bichlorure non distillable et incristallisable : je prouverai que le glycol phtalique dépose en solution chlorhydrique bouillante un dichlorure volatil et cristallisable.

Dans un Mémoire déjà cité, où ils s'étaient proposé d'isoler les produits de substitution des trois xylènes, MM. Radziszewski et Wispek [2] avaient confondu les bibromures de l'orthoxylène et du métaxylène avec le bibromure paraxylénique.

Ils avaient donné comme température de fusion de ces corps 140° et 143°; j'ai trouvé pour le premier 94°, pour le second 77°.

En présence d'un désaccord aussi complet, je suis heureux d'invoquer l'autorité de M. Baeyer qui, pendant mes recherches, a obtenu le bibromure orthoxylénique comme produit accessoire dans un travail sur l'indonaphtène fait en collaboration avec M. Perkin, et lui a assigné 93° pour point de fusion [3].

Quant au mésitylène, je n'ai à mentionner que les expériences faites au laboratoire de la Sorbonne par M. G. Robinet, les publications de M. Vispek étant postérieures.

DIVISION.

C'est par l'étude des dérivés mésityléniques que je commencerai ce travail; je consacrerai un Chapitre aux dérivés des xylènes; je terminerai par l'exposé des propriétés

(1) Hessert, *Berlin. Berichte* (*Bull. de la Soc. chim.*, 1879, t. II, p. 596).

(2) *Berlin. Berichte* (loc. citat.), et *Moniteur Quesneville*, oct. 1882.

(3) Baeyer et Perkin, *Berlin. Berichte*, t. XVII, p. 122.

communes à tous les alcools aromatiques, à leurs éthers simples et par quelques considérations sur l'isomérie.

CHAPITRE PREMIER.

DÉRIVÉS DE SUBSTITUTION DU MÉSITYLÈNE.

Le mésitylène est une des trois triméthylbenzines connues $C^6H^3(CH^3)^3$. Il ne donne par oxydation qu'un acide monobasique, un acide bibasique et un acide tribasique. Il a donc une constitution parfaitement symétrique, et l'on peut prévoir que la substitution d'un halogène dans les chaînes latérales ne fournira qu'un seul dérivé, soit monosubstitué, soit bisubstitué, soit trisubstitué. C'est cette considération qui a conduit M. G. Robinet à étudier ce carbure, à isoler le monochlorure $C^6H^3(CH^3)^2\,CH^2Cl$, le dichlorure $C^6H^3(CH^2Cl)^2CH^3$, et à établir leur fonction chimique [1]. Dans un travail commun, nous avons décrit le glycol correspondant à ce dichlorure, et montré que son éther dibromhydrique était identique au bromure fusible à 66°,4, que M. G. Robinet avait obtenu par l'action du brome sur le mésitylène en vapeur [2].

Dans le but de comparer leurs propriétés, j'ai préparé les trois bromures. Voici comment on obtient le premier :

Monobromure de mésitylène, bromure mésitylique

$C^6H^3(CH^3)^2CH^2Br$.

Le point d'ébullition du mésitylène du commerce n'est pas fixe : il varie de 162° à 170° ; mais sa rectification à l'aide d'un appareil à boules n'augmente pas les rendements en bromures et n'empêche pas la production de traces d'eau pendant la bromuration, quel que soit le soin

(1) Voir *Bulletin de la Soc. chim.* (I. 241; 1879) et *Comptes rendus* (février 1883).

(2) Voir *Comptes rendus* (mai 1883).

que l'on apporte à la dessiccation du brome. Pour transformer le mésitylène en monobromure alcoolique, on ajoute goutte à goutte au carbure bouillant la quantité voulue de brome.

On distille dans le vide le produit obtenu en recueillant les portions qui passent entre 140°-170°. Puis, par fractionnements à la pression ordinaire, on sépare un liquide bouillant à 230°-231° et se rapprochant du bromure mésitylique par sa composition (1). Abandonné pendant plusieurs jours à une température voisine de 0°, il se prend en cristaux blancs s'il est bien sec. Le carbonate de potasse en poudre n'arrête point la cristallisation. Par filtration à la trompe, compression, cristallisation dans l'éther, on obtient un corps fusible à 38°,3 et dont la composition répond à la formule $C^9H^{11}Br$.

Matière.					
0,292	AgBr.	0,276	d'où	Br pour 100.	40,21
0,290	CO^2..	0,575		H^2O......	0,148

d'où

C pour 100.... 54,07 H pour 100.... 5,70

Les quantités exigées par la formule sont

C... 54,27 pour 100 H... 5,13 Br... 40,20

Vu au microscope, en lumière parallèle, ce bromure se présente sous forme d'aiguilles prismatiques, très allongées, très biréfringentes; les extinctions sont longitudinales. L'examen en lumière convergente apprend en outre que ces cristaux sont à deux axes, car on aperçoit des branches d'hyperbole qui se disloquent dès que l'on tourne le nicol

(1) *Analyses du liquide.*

Matière.		Trouvé.
0,277	Br pour 100..................	40,80
0,255	C pour 100..................	53,27
«	H pour 100..................	5,13

polariseur; de plus, le plan des axes optiques est parallèle à l'allongement, et ces axes sont fort écartés; le plus grand axe d'élasticité correspond au sens de l'allongement. Ces cristaux à deux axes et à extinctions longitudinales sont monocliniques ou orthorhombiques. Ils appartiennent plutôt à ce dernier système à cause de la fréquence des pointements rectangulaires et de la constance des extinctions longitudinales.

Chauffé au contact d'eau, ce bromure perd complètement son brome qui passe à l'état d'acide bromhydrique; c'est la propriété caractéristique des bromures alcooliques ou bromhydrines.

Bibromure mésitylénique.

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} CH^3 \\ CH^2Br \\ CH^2Br. \end{array} \right.$$

M. G. Robinet l'a obtenu par la méthode des distillations fractionnées, mais les rendements sont meilleurs quand on opère comme il suit : Un ballon à long col contenant le mésitylène est chauffé au bain d'huile à une température que l'on élève progressivement de 160° à 200°. Le brome en quantité théorique se trouve dans un deuxième ballon sous une couche desséchante d'acide sulfurique. Un bain-marie permet, s'il est utile, d'élever sa température.

Entraîné par un courant d'acide carbonique sec qui barbote dans sa masse, le brome arrive à la surface du mésitylène bouillant qui l'absorbe. En même temps, l'acide carbonique en excès et l'acide bromhydrique résultant de la réaction se dégagent du ballon par un long tube vertical. Les vapeurs de mésitylène entraînées par le courant gazeux se condensent dans le tube vertical et refluent dans le ballon. La bromuration de 25^{gr} de carbure exige de quatre à six heures. Par refroidissement du produit, on a des

cristaux qui, filtrés à la trompe, se séparent lentement de la partie visqueuse qui les imprègne. Comprimés énergiquement, ces cristaux forment un gâteau noir d'où l'on extrait le bibromure par cristallisation dans les pétroles. Le rendement est égal à la moitié environ du poids de mésitylène mis en œuvre.

Le liquide visqueux séparé par la trompe est soumis à l'action de la potasse alcoolique, et les éthylines ainsi formées sont traitées par l'amalgame de sodium entre 140° et 160°. L'hydrogène naissant, dégagé pendant cette opération, enlève une grande partie du brome substitué dans le noyau et prend sa place, de sorte que l'on retombe sur des éthylines non bromées, comme l'indique l'équation suivante :

$$C^6H^2Br \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ CH^2OC^2H^5 \\ CH^2OC^2H^5 \end{matrix} \right. + H^2 = HBr + C^6H^3 \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ CH^2OC^2H^5 \\ CH^2OC^2H^5 \end{matrix} \right.$$

Des distillations fractionnées dans le vide séparent alors ces éthers en deux portions, l'un passant à 114°, l'autre entre 147°-150°. A la pression 775mm, ces points d'ébullition sont 218° et 260°-268°. Ce sont ceux de l'éthyline correspondant à l'alcool mésitylique et à la monoéthyline du glycol mésitylénique impur. Toutefois l'analyse de la portion recueillie à 263°-265° indique un défaut de charbon (1) dû à la présence d'une trace de diéthyline bromée

$$C^6H^2Br \left\{ \begin{matrix} CH^2OC^2H^5 \\ CH^2OC^2H^5 \\ CH^3 \end{matrix} \right.$$

bouillant vers 268°; nous le verrons, c'est-à-dire à une température trop voisine du point d'ébullition de la mo-

---

(1) Matière.

0,288	C pour 100........	72,05	au lieu de	73,33
»	H pour 100........	9,25	»	8,88

noéthyline du glycol pour que la séparation de ces deux corps puisse s'effectuer. Bref, l'éthyline passant entre 260°-268° fournit, par un contact prolongé avec une solution concentrée d'acide bromhydrique, du bibromure fusible à 66° qui vient en augmentation du rendement indiqué plus haut [1].

Le bibromure purifié fond à 66°,3-66°,4. Il est soluble dans l'éther, les pétroles et l'alcool, mais j'ai constaté que ce dernier solvant l'altère et le change en éthylines. Cette transformation est plus facile avec une solution alcoolique de potasse : on a ainsi la monoéthyline, dont le point d'ébullition est proche de 270° et qui régénère par l'action de l'acide bromhydrique bouillant le bibromure primitif.

Comme propriétés optiques, ce bibromure se présente sous la forme de prismes très allongés, très biréfringents, dont les extinctions sont longitudinales. Le plan des axes optiques est transversal, la bissectrice oblique par rapport à la face d'aplatissement et l'axe de l'allongement négatif. Ces cristaux sont plutôt monocliniques qu'orthorhombiques, en raison de l'obliquité des pointements.

Les observations microscopiques signalées dans ce Mémoire sont pour la plupart dues à l'obligeance de M. Fouqué, professeur au Collège de France, et de M. Michel Lévy, ingénieur des Mines. Je dois à ces deux maîtres la plus profonde gratitude pour leur bienveillance et le soin qu'ils ont pris de m'initier à ce genre d'études, aussi utile en Chimie organique qu'en Minéralogie, car le microscope polarisant permet d'identifier deux substances, ou de distinguer deux composés différents.

(1) *Analyse.*

Matière.	Contenant		Théorie.
0gr,457	Br pour 100..............	57,88	57,55
0,401	C pour 100..............	38,20	38,84
"	H pour 100..............	3,60	3,59

Ainsi on verra, à propos des xylènes, que les bromures isomères orthoxyléniques et métaxyléniques ont même aspect, qu'ils s'éteignent en long et sont négatifs; mais que dans l'un le plan des axes optiques est transversal, tandis que dans l'autre il est longitudinal. Cette différence indique la présence de deux corps et, pour ne l'avoir pas observée, plusieurs chimistes sont tombés dans l'erreur.

Glycérine mésitylénique ou mésicérine

$$C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} CH^2OH \\ CH^2OH \\ CH^2OH \end{array} \right.$$

L'obtention de cet alcool triatomique est intimement liée à celle du tribromure mésitylénique. Ce dernier ne se forme jamais qu'en très petites quantités, à cause des nombreux isomères qui prennent naissance en même temps que lui et de l'altérabilité par les haloïdes des groupes méthyles, surtout quand ces groupes occupent les positions caractéristiques du métaxylène (positions 1,3 ou 3,5, etc.). En bromant à chaud le mésitylène avec la quantité de brome suffisante, il est possible de séparer le tribromure par distillation dans le vide; il se trouve dans les portions passant de 190° à 205°, d'où on le retire par refroidissement, mais le rendement est faible. Après avoir en vain tenté de l'isoler des produits liquides dans lesquels il est en solution par distillation avec la vapeur d'eau, j'ai cherché à l'obtenir par l'intermédiaire de l'alcool triatomique correspondant.

Cet alcool peut se retirer du résultat brut d'une tribromuration. On saponifie le produit au réfrigérant ascendant par 30 fois son poids d'eau contenant en suspension un excès de carbonate de plomb.

Au bout de vingt-quatre heures, on opère la concentration sous pression réduite, après avoir filtré. A la solu-

tion réduite au $\frac{1}{100}$ dans laquelle se trouve la glycérine, on ajoute un peu d'oxyde d'argent pour précipiter les éléments du bromure de plomb à l'état d'oxyde de plomb et de bromure d'argent; on filtre, et par quelques gouttes d'hydrogène sulfuré, on précipite les traces d'oxydes métalliques restées en solution. La solution, filtrée de nouveau, est abandonnée dans le vide jusqu'à siccité. On procède ensuite à de nombreux lavages du résidu; d'abord à l'éther sec et au chloroforme bouillant pour séparer la glycérine du glycol mésitylénique et des corps organiques bromés, puis on la dissout dans un mélange d'alcool et d'éther qui laisse intacts les corps minéraux; enfin, après nouvelle évaporation du solvant, on reprend par une petite quantité d'eau qui enlève la glycérine sans toucher aux alcools bromés qu'elle renferme encore.

Malgré ces précautions, les résultats ne sont pas toujours constants; j'ai pu cependant obtenir par cette méthode un corps exempt de brome, dont la composition était sensiblement celle de la glycérine cherchée et qui, en solution bromhydrique, régénérait le tribromure fusible à 95°.

Analyse.

Matière..............	0,318
CO^2..................	0,742
H^2O.................	0,223

d'où

C correspond pour 100 ...	63,63	au lieu de	64,28
H » »	7,76	»	7,24

Il est avantageux de remplacer cette marche longue et pénible par la suivante :

Transformons, entre 180°-190°, le bibromure mésitylénique en tribromure, et saponifions par l'eau et le carbonate de plomb la masse visqueuse qui en résulte. Puis, après avoir évaporé au bain-marie dans le vide la solution

aqueuse de glycérine exempte d'oxyde de plomb et d'argent, redissolvons-la dans dix fois son poids d'eau, et agitons à plusieurs reprises avec de l'éther et du chloroforme; l'eau contient alors la glycérine à peu près pure, et l'abandonne par évaporation sous forme d'un liquide incolore, visqueux, très hygrométrique, insoluble dans l'éther et le chloroforme, miscible en toutes proportions à l'eau et peut-être à l'alcool. Au bout de plusieurs semaines, dans l'air sec, la masse visqueuse se soldifie presque entièrement et l'on aperçoit, comme dans l'échantillon précédemment analysé, des cristaux qui paraissent appartenir au système rhomboédrique. La valeur maximum de l'angle *mm* observée au microscope est de 117°; la double réfraction est faible; l'extinction a lieu suivant la bissectrice; les axes optiques sont dans le plan g^1. A l'air, ces cristaux tombent en déliquescence, mais dans l'air sec ils existent encore à une température de 40° [1].

Tribromure mésitylénique; tribromhydrine mésicérique

$C^6H^3(CH^2Br)^3$.

En solution bromhydrique bouillante, l'alcool triatomique se change en une huile rouge, puis par refroidissement en cristaux. Ceux-ci fondent à 94°,5 après compression et recristallisation dans l'alcool, ou mieux dans l'éther de pétrole, et sont identiques aux cristaux obtenus par bromuration directe.

Ils sont solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, les pétroles, et se présentent au microscope en longues aiguilles très biréfringentes, constamment négatives, dont l'extinction a lieu à 14° environ de la zone de l'allongement : elles sont donc monocliniques ou tricliniques. Elles donnent à l'analyse :

---

[1] L'analyse de la glycérine présente une difficulté provenant de ce qu'il est très rare de l'obtenir exempte de corps minéraux.

Matière.	AgBr.	Br pour 100.	Théorie pour $C^9H^9Br^3$.
0gr,226	0gr,359	67,6	67,3

Saponifié par l'eau à 120°, le tribromure abandonne facilement 64 pour 100 de son poids de HBr. Les rendements obtenus par cette marche détournée sont encore extrêmement faibles; ils s'élèvent en moyenne à 5 pour 100 du poids de mésitylène mis en œuvre.

Trichlorure mésitylénique; trichlorhydrine mésicérique $C^6H^3(CH^2Cl)^3$.

La mésicérine chauffée dans une solution concentrée d'acide chlorhydrique abandonne une huile lourde qui est probablement la trichlorhydrine; celle-ci résulte encore de l'action du chlore en quantité dosée sur le mésitylène chauffé à 170°-190° au grand jour (1). Le liquide formé est fractionné dans le vide et on recueille les portions passant entre 175°-185° et entre 185°-200°. Toutes deux contiennent plus de chlore que le trichlorure (2). On fractionne de nouveau dans le vide en recueillant le liquide qui passe entre 170°-180°; celui-ci, distillé à la pression ordinaire, se décompose partiellement; mais on peut faire deux parts du liquide distillé : l'une passant entre 277°-280°, l'autre entre 280°-284°. Ces deux portions sont riches en trichlorure, ainsi que l'indiquent leur teneur en chlore (3) et les réactions suivantes : traitées

(1) Il faut cependant éviter le soleil qui détermine des réactions trop vives (lumière et dépôt de charbon), du moins quand le courant de chlore est rapide.

(2)

	Cl pour 100.	
Première portion.........	50,50	au lieu de 47,65
Seconde portion..........	51,9	

(3)

Liqueur.	Cl pour 100.	
277°-280°................	46,70	au lieu de 47,65
280°-284°................	48,05	

par le carbonate de plomb en suspension dans l'eau, elles perdent la plus grande partie de leur chlore et cèdent à l'eau pure une masse visqueuse. Celle-ci, purifiée par l'éther, puis chauffée avec de l'acide bromhydrique concentré, fournit le bromure fusible à 94°,5. On voit de plus que le point d'ébullition de ce trichlorure serait voisin de 280°. Je n'ai pas réussi à le faire cristalliser, non plus que le monochlorure.

RELATIONS PHYSIQUES.

Entre les points de fusion des trois bromures étudiés, il existe une relation remarquable par sa simplicité.

Le point de fusion du bibromure est la moyenne des points de fusion des deux bromures extrêmes :

			Différence.
Le monobromure fond à......		38,3	
			28,1
Le bibromure	»	66,4	
			28,1
Le tribromure	»	94,5	
Le mésitylène	»	— 59° — 60°	

J'ai solidifié ce carbure à l'aide de la neige d'acide carbonique.

APPENDICE AU CHAPITRE PREMIER.

Glycol mésitylénique bromé.

Dans le cours de ces recherches, j'ai obtenu accessoirement et en très petites quantités un corps dont l'étude présente de l'intérêt au point de vue de la connaissance de l'isomérie et de la variation de l'affinité dans les isomères. Lorsqu'on fractionne dans le vide le résultat brut de la tribromuration du mésitylène, la teneur en brome des portions qui passent entre 200° et 215° correspond sensible-

ment à la proportion indiquée par la formule $C^9H^9Br^3$ [1]. Celles-ci demeurent huileuses à la température ordinaire et se composent par conséquent de plusieurs isomères.

Voici comment j'ai pu isoler l'un d'eux :

On saponifie l'huile par trente fois son poids d'eau tenant en suspension du carbonate de plomb. Après vingt-quatre heures d'ébullition au réfrigérant ascendant, on évapore à siccité au bain-marie, sous pression réduite, le liquide filtré à chaud. On reprend plusieurs fois par l'éther ordinaire ou par l'éther légèrement alcoolisé le résidu sec, mélange de chlorure de plomb et de corps organiques. On abandonne le solvant à l'évaporation spontanée dans un verre à pied où l'on recueille alors, pour 25gr de mésitylène employé, quelques décigrammes de cristaux qui grimpent le long des parois et qu'il faut purifier.

A cet effet, on épuise 4gr à 5gr de cristaux par 100 d'eau bouillante, et l'on filtre bouillant ; par refroidissement, de belles paillettes nacrées se déposent. L'eau décantée sert à un nouvel épuisement des cristaux inattaqués, et les paillettes nacrées que donne cette seconde opération sont ajoutées aux premières. On continue ainsi jusqu'à ce que le liquide refroidi ne dépose plus. De l'ensemble des cristaux purifiés ensuite par cristallisations successives dans l'eau pure, on retire un solide blanc, nacré, sans odeur ni saveur, fusible à 121° [2], soluble dans 25 à 30 parties d'eau bouillante, moins encore dans l'éther à l'ébullition, mais

---

(1) *Analyses.*

	Matière.	Br pour 100.	Théorie pour $C^9H^9Br^3$.
Liquide bouillant à 200°-210°....	0,510	65,1	67,2
» 210°-215°....	0,342	66,3	

Ces teneurs varient d'ailleurs selon les opérations.

(2) J'ai trouvé sur un deuxième échantillon 125°-126° comme point de fusion. La solubilité dans l'eau et l'éther était la même ; mais celui-ci contenait encore du brome en excès, comme l'indique l'analyse suivante.

beaucoup plus dans l'alcool, presque insoluble dans l'eau froide. L'analyse et l'étude de ses propriétés montrent que ce produit est un glycol mésitylénique bromé

$$C^6H^2Br \left\{ \begin{array}{l} CH^2OH \\ CH^2OH. \\ CH^3 \end{array} \right.$$

Analyses.

Matière.		Trouvé.	Théorie.
0gr,182	Br pour 100......	35,7	34,7
0gr,302	C pour 100.......	46,17	46,7
	H pour 100.	4,71	4,76

Vus au microscope, après compression et dessiccation, ces cristaux sont homogènes, tabulaires, ont des pointements très inclinés et des clivages irréguliers. On observe sur ceux que dépose une solution alcoolique des sphérolithes à éléments radiés qui, considérés individuellement, s'éteignent sous des angles très variables, allant jusqu'à 43°. Point de croix noires entre les nicols croisés, mais certains sphérolithes s'éteignent uniformément quand on interpose une lame de quartz entre les nicols croisés. Les sphérolithes se colorent tantôt d'une teinte uniforme, mais variable, d'un sphérolithe à l'autre, tantôt chaque sphérolithe montre à la fois, suivant une même orientation, des éléments de coloration opposée : il est donc doublement prouvé que les axes d'élasticité font des angles voisins de 45° avec les axes cristallographiques. Ces cristaux sont ou monocliniques ou tricliniques. Sur de plus beaux échantillons on constate que les extinctions se font sous un angle de 20°; cet angle est aussi celui des pointements. De plus, une autre face présente des clivages parallèles à sa longueur; enfin les extinctions et les axes d'élasticité sont parallèles au clivage. A la lumière convergente les cristaux paraissent très biréfringents. Perpendiculairement à la

face rectangulaire, les branches de la croix sont visibles et tournent à la façon des deux branches d'hyperboles, ce qui montre que les deux axes sont extrêmement rapprochés et que, si les cristaux sont tricliniques, les angles presque droits les rapprochent cependant du système monoclinique, de sorte qu'ils appartiennent vraisemblablement à une forme limite.

Bibromure de glycol bromomésitylénique

$$C^6H^2Br \left\{ \begin{array}{l} CH^2Br \\ CH^2Br. \\ CH^3 \end{array} \right.$$

Ce corps, isomère du tribromure de mésicérine, s'obtient par ébullition du glycol bromé avec une solution concentrée d'acide bromhydrique. On laisse refroidir et on purifie la masse cristalline par compression et par cristallisation dans l'alcool. On a un corps fusible à 81° qui, à l'air, perd facilement de l'acide bromhydrique : c'est sa plus remarquable propriété. Dans une seconde opération où j'ai employé l'éther de pétrole comme agent de purification, j'ai retrouvé le même corps. Je l'assimile à la bibromhydrine du glycol générateur par analogie de formation, mais je ne l'ai point analysé, l'ayant obtenu en trop petite quantité.

Chlorure de glycol bromomésitylénique

$$C^6H^2Br \left\{ \begin{array}{l} CH^3 \\ CH^2Cl. \\ CH^2Cl \end{array} \right.$$

Ce composé se prépare, comme le précédent, par ébullition prolongée du glycol en solution chlorhydrique. Il perd facilement de l'acide chlorhydrique à l'air ambiant et fond à 75°-76°.

Saponifié par une solution titrée de carbonate de soude,

il neutralise la quantité d'alcali exigée par la théorie, lorsqu'il est fraîchement préparé.

Acide bromo-uvitique

$$C^6H^2Br \left\{ \begin{array}{l} CH^3 \\ CO^2H. \\ CO^2H \end{array} \right.$$

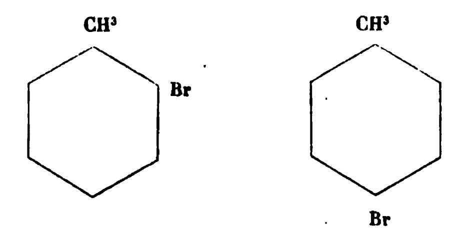
Le glycol bromé, oxydé en solution alcaline par le permanganate, fournit un produit fusible vers 250° et sublimable, probablement un acide alcool, car avec un autre échantillon j'ai obtenu deux fois un acide qui se charbonnait sans fondre à 285°. Cet acide blanc, cristallin, presque insoluble dans l'eau, ne l'est guère davantage dans l'éther même bouillant. L'alcool le dépose par évaporation en cristallites présentant la forme de bâtonnets renflés aux deux bouts, plus exactement de tibias raccourcis. On rencontre aussi, sous le champ du microscope, quelques groupements en éventail, très rarement des sphérolithes. Les bâtonnets s'éteignent en long; leur biréfringence est comprise au minimum entre 0,18 et 0,20, c'est-à-dire intermédiaire entre celle du spath et celle du rutile. Cet acide est bibasique, car il exige presque rigoureusement 2 équivalents de soude (faite en dissolvant du sodium dans l'eau) pour être saturé. Il faut plusieurs heures, même à chaud, pour que la saturation soit complète.

Le sel de soude se présente en cristaux tabulaires transparents. Sa solution aqueuse fait double décomposition avec le chlorure de calcium; cependant le sel de chaux est notablement soluble.

Pour achever l'étude du glycol bromé, il restait à déterminer les positions relatives du groupe méthyl inattaqué et du brome.

A cause de la symétrie du mésitylène, ces positions ne

peuvent être que ortho ou para, et par conséquent représentées par les symboles



C'est pour trancher entre ces deux formes que j'ai chauffé avec un excès de chaux le sel calcaire de l'acide bromo-uvitique, espérant ainsi le transformer en toluène ortho ou parabromé. Malheureusement, dans cette opération, je n'ai recueilli que quelques milligrammes d'un phénol solide, soluble dans la potasse aqueuse, et d'un autre corps insoluble dans ce réactif. En sublimant ce dernier, j'ai obtenu des gouttelettes qui, touchées avec un cristal microscopique de toluène parabromé, se prenaient en cristaux, mais peu franchement et seulement en partie; d'ailleurs l'odeur empyreumatique du produit sublimé dénotait son impureté. Bref, cet essai n'est point assez net pour permettre d'affirmer que le brome et le groupement méthyl inattaqué occupent la position para dans la molécule glycolique.

Ce bromoglycol est remarquable par le peu de stabilité de son bromure et de son chlorure.

Ce dernier se décompose lentement à l'air, comme si l'haloïde du noyau repoussait le chlore introduit par double décomposition dans les chaînes latérales. La répulsion d'un haloïde par un autre ou par lui-même dans le noyau benzinique est un fait bien connu, mais elle n'avait pas été constatée entre le brome des chaînes et celui du noyau.

L'existence de ce glycol bromé montre encore que, dans

la bromuration des carbures à une température élevée, il se fait des substitutions dans le noyau benzinique. A l'appui de cette observation, je dois également signaler la formation d'une notable quantité de bibromure $C^6HBr^2(CH^3)^3$, fusible à 60° et déjà décrit par MM. Fittig et Storer : ce bromure accompagne la bromhydrine du glycol, dont on le sépare par cristallisations fractionnées.

CHAPITRE II.

I. — Dérivés bisubstitués des xylènes.

Bibromure orthoxylénique, orthotolylénique, phtalique

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} CH^2Br \\ CH^2Br \end{array} \right. .$$

Ce corps, décrit par MM. Baeyer et Perkin pendant que je m'occupais de ces recherches, s'obtient aisément en faisant tomber goutte à goutte la quantité de brome théoriquement nécessaire à sa formation, dans l'orthoxylène chauffé au bain d'huile à une température que l'on élève progressivement de 140° à 180°. On règle l'écoulement du brome sur son absorption par le carbure; le brome disparaît avec dégagement de gaz bromhydrique. Par refroidissement, la masse se solidifie; on la filtre vivement à la trompe; on lave à l'éther sur le filtre, puis, après compression, on purifie par cristallisations dans les pétroles. La quantité de bibromure (1) ainsi obtenu est au moins égale au poids de xylène employé.

C'est un corps blanc, dur, transparent, déposé en beaux cristaux par évaporation lente d'une de ses solutions (mélange d'alcool et d'éther ou mieux chloroforme).

---

(1) *Analyse.*

Matière.	Br pour 100.
0,282	60,66 au lieu de 60,60

Ces cristaux semblent, à première vue, être des octaèdres orthorhombiques $b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}}$, d'autant plus que les cristaux élémentaires s'éteignent en long. Les autres caractères microscopiques sont : cristaux négatifs suivant l'allongement; le plan des axes optiques, perpendiculaire à g^1, ainsi que la bissectrice aiguë; la bissectrice obtuse se trouve dans l'angle aigu de g^1; elle est parallèle à la diagonale.

L'examen de la face g^1 porte à supposer que les cristaux doivent être classés dans le système monoclinique. Cette face, en effet, ne s'éteint pas rigoureusement en long, et montre des macles très fines suivant l'une seulement des deux faces p ou h^1; on aperçoit un clivage facile suivant la bissectrice aiguë, c'est-à-dire suivant le plan des axes, et c'est à 9° de ce clivage que se fait l'extinction. La biréfringence de ces cristaux, très supérieure à celle de la calcite, ne permet pas de se rendre compte de la dispersion. α, β, γ étant les indices principaux de réfraction, on trouve

$$\alpha > \beta > \gamma.$$

Enfin j'ai mesuré

$$mm = 76^\circ, \quad e^1 e^1 = 102^\circ 30'.$$

Deuxième échantillon $e^1 e^1 = 103^\circ$:

$$ph^1 = 98^\circ, \quad e^1 m = 124^\circ 30'.$$

Ce bromure est soluble dans six fois son poids de pétrole léger, plus soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, qui le laissent déposer par refroidissement. Il fond à 94°,9 (93° Baeyer et Perkin). Lorsqu'on tente de le distiller, il se décompose; cependant il est sublimable entre deux verres de montre. Sa densité solide est 1,934.

L'alcool le décompose par un contact prolongé. Sa solution alcoolique réagit sur les composés organiques sodés (alcoolates, benzoates). L'action de l'eau, qui le dédouble

en glycol et acide bromhydrique, démontre bien le caractère alcoolique de ce bromure.

Oxydé par une solution alcaline et bouillante de permanganate de potasse, il fournit un acide soluble dans l'eau, fusible vers 180° et qui, sublimé, donne de longues aiguilles fondant à 129° et 130°. Ces propriétés caractérisent l'acide phtalique : le corps envisagé appartient donc à la même série.

Glycol orthoxylénique, orthotolylénique, phtalique

$$C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CH^2OH \\ CH^2OH \end{matrix} \right. .$$

Au lieu de saponifier le bibromure par l'eau distillée, il est préférable de le mettre en suspension dans trente fois son poids d'une solution aqueuse de carbonate de potasse, contenant l'alcali strictement nécessaire à la saturation de l'acide bromhydrique qui prend naissance dans la réaction; on fait bouillir huit à dix heures dans un appareil à reflux. Le carbonate de potasse est alors presque totalement neutralisé. Ce mode d'opération offre les avantages de contrôler à la fois le caractère alcoolique du bromure et sa composition, et d'empêcher l'acide bromhydrique de réagir sur le glycol. On concentre la solution jusqu'à siccité au bain-marie et sous pression réduite; on reprend par l'éther sec qui dissout le glycol sans enlever les sels minéraux. Par évaporation lente de l'éther, un solide incolore, transparent, se dépose sous forme de tables rhomboïdales; il est soluble dans quatre fois son poids d'éther sec vers 18°, beaucoup plus dans l'eau et l'alcool, moins dans la benzine. Sa saveur est amère, son point de fusion compris entre 64°,2 et 64°,8. Cependant, lorsqu'il provient d'une solution aqueuse ou lorsqu'il a été sublimé entre deux verres de montre, il fond nettement à 62°,5. Ce corps a la composition d'un glycol xylénique.

Analyse :

Matière, 0,270, fournissant :

				Trouvé.	Théorie.
H^2O = 0,176	d'où	H	pour 100....	7,25	7,24
CO^2 = 0,682	d'où	C	»	69,00	69,57

Il reste facilement en surfusion et en sursaturation aqueuse, d'où il se dépose en cristaux s'éteignant les uns en long, les autres obliquement. Les premiers sont positifs, les seconds négatifs. Le plan des axes optiques est transversal. Ces cristaux paraissent être monocliniques. J'ai pu mesurer exactement

$$mm = 59°$$

et très approximativement

$$ph' = 109°.$$

La chaleur développe dans ce glycol une odeur d'essence d'amandes amères.

Lorsqu'on le fait bouillir avec des solutions concentrées d'acide bromhydrique, il abandonne une huile qui se prend par refroidissement. La masse solide, purifiée par compression et cristallisation, régénère le bibromure de substitution, ainsi que l'indique l'examen des points de fusion et des propriétés optiques joint au dosage du brome.

Si l'on pèse le glycol employé et le bibromure formé, on trouve que la transformation du glycol en éther n'est jamais totale, même avec grand excès de solution acide. Ce fait est en rapport avec les lois déterminées par MM. Berthelot et Péan de Saint-Gille : il confirme une fois de plus la fonction chimique de ce dérivé oxygéné de l'orthoxylène.

Bichlorure orthoxylénique, orthotolylénique, phtalique

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} CH^2Cl \\ CH^2Cl \end{array} \right. .$$

J'ai déjà dit que, par contact avec une solution concentrée et bouillante d'acide chlorhydrique, le glycol engendrait l'éther

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} CH^2Cl \\ CH^2Cl \end{array} \right. .$$

C'est un solide blanc, cristallin, très soluble dans l'éther, les pétroles, l'alcool et le chloroforme. Ces solutions piquent horriblement les yeux.

Le chlorure pur fond à 54°,6, à 54°,8 après sublimation; il distille entre 239°-241° à la pression ordinaire, a pour densité solide 1,333 et contient la quantité de chlore voulue par la théorie :

Analyse.

Matière.	Cl pour 100.		
0,285	40,01	au lieu de	40,57

Tous ses solvants l'abandonnent sous forme de gouttelettes surfondues, ce qui rend son examen microscopique très difficile. On constate cependant que les extinctions sont longitudinales; que certains cristaux sont positifs, d'autres négatifs, et que le plan des axes optiques est perpendiculaire à l'allongement. Son véritable solvant est l'éther de pétrole léger, qui le dépose en cristaux absolument semblables à ceux du bromure avec lequel il est isomorphe :

$$mm = 76°30',$$
$$e^1m = 124°25'.$$

Quelques cristaux présentent les faces p et h^1; ce qui est fort rare dans le bromure. J'ai mesuré

$$ph^1 = 98°15'.$$

Deuxième mode d'obtention. — On peut appliquer à la production de ce carbure le mode général d'obtention que M. Henri Gautier et moi avons décrit [1]. Il consiste à chauffer en tube scellé 35^{gr} de perchlorure de phosphore et 10^{cc} à 11^{cc} d'orthoxylène, à une température que l'on élève graduellement en deux ou trois heures de 160° à 180°. En ouvrant le tube refroidi, il se dégage une énorme quantité d'acide chlorhydrique souillé de vapeurs qui piquent fortement les yeux; le dichlorure cherché reste dissous dans le protochlorure de phosphore. On évapore celui-ci au bain-marie, et on distille le résidu dans le vide. Entre 130° et 150° on obtient un liquide extrêmement mobile, qui se prend en masse par refroidissement dans l'acide sulfureux ou le chlorure de méthyle après addition d'un germe. On filtre à la trompe en maintenant le refroidissement et, après compression, on a le dichlorure presque pur [2].

DÉRIVÉS DU MÉTAXYLÈNE.

Bibromure métaxylénique; métatolylénique; isophtalique

$$C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CH^2Br \\ CH^2Br \end{matrix} \right. .$$

Il est très difficile de produire du métaxylène pur en oxydant le xylène brut par l'acide azotique étendu. Il reste, en effet, du paraxylène inattaqué d'après ce qui suit. Ayant détruit les $\frac{1}{5}$ environ du xylène brut par oxydation [3] suivie d'une rectification, je réunis les résultats de plusieurs opérations et les oxyde de nouveau

[1] Voir *Bull. de la Soc. chim.*, t. XLIII, p. 1; et Notes inédites.

[2] *Analyse :* Cl pour 100, 40,60 au lieu de 40,57; point de fusion, 54°-54°,6; point de fusion du corps purifié, 54°,8.

[3] L'oxydation se faisait à la température d'ébullition de l'acide azotique étendu de 4 fois son poids d'eau.

jusqu'à destruction de la moitié du liquide; à la suite de deux rectifications successives, j'obtiens un carbure passant à 138°. Traité par le brome en vue de sa transformation en bibromure, il se convertit par refroidissement en un gâteau solide que je purifie par compression et par cristallisations fractionnées dans l'éther, le pétrole, le chloroforme. Les portions moins solubles sont surtout constituées par du bibromure paraxylénique, tandis que les portions solubles retiennent un bibromure fusible à 76°-77° qui correspond au métaxylène.

Pour obtenir ce dernier, il est préférable de partir du métaxylène pur, qui est aujourd'hui un produit commercial. On traite ce carbure comme l'orthoxylène en ayant soin, après absorption du brome, de refroidir la masse dans un mélange de glace et de sel. Après filtration à la trompe dans un filtre à double fond rempli de glace, on fait cristalliser dans les pétroles légers. Il rend moins de bibromure que ses deux isomères. La saponification par une solution de carbonate alcalin des parties liquides qui, sous l'influence de la trompe, se séparent du bromure solide, fournit un corps visqueux soluble dans l'eau. La solution aqueuse filtrée, concentrée et bouillie avec de l'acide bromhydrique, donne une nouvelle quantité de bibromure brut qui vient augmenter le rendement de la première opération.

Analyse.

Corps brut : Br pour 100...... 59,40

	Matière.				Théorie.
Corps purifié :	0,314	Br pour 100....	60,27	au lieu de	60,60
»	0,423	C »	35,93	»	36,36
»	»	H »	3,16	»	3,03

(CO^2......... 0,557 H^2O........ 0,128)

Le bibromure de métaxylène offre l'aspect de cristaux blancs, durs, friables qui sont mesurables si l'on aban-

donne plusieurs mois à l'air le résultat de la bromuration ou la solution du bromure dans le chloroforme, on obtient surtout avec ce dernier de longues aiguilles prismatiques, transparentes, très allongées, dont l'angle $mm = 82°$ à $82°,5$. Ces cristaux sont maclés et présentent la face h^1 (avec une inclinaison $h^1 m = 49°$), comme face d'aplatissement. La base est toujours peu nette; cependant, j'ai pu mesurer $pm = 90°, 30'$; $90°$.

Les microlithes s'éteignent en long, sont négatifs; le plan des axes optiques est longitudinal, parallèle à la face aplatie. La bissectrice aiguë est perpendiculaire à l'allongement, l'autre bissectrice parallèle à cette même direction, axes optiques très écartés, clivage parallèle à h^1. Ces cristaux sont orthorhombiques ou très voisins de cette forme. Ce bromure, soluble dans trois fois son poids de pétroles légers, plus soluble dans l'éther et le chloroforme que ses isomères, est saponifiable par l'alcool. A l'état de pureté, il fond à 76° et ne pique plus les yeux; sublimé il fond à 75°. Sa densité, qui vers 0° est égale à 1,734, devient 1,615 à 80° (liquide). L'eau le saponifie complètement à l'ébullition, et, quand on l'additionne de permanganate de potasse, le transforme en isophtalate ou métaphtalate de potasse soluble dans l'eau. En effet, l'acide de ce sel précipité par le gaz chlorhydrique est blanc, fusible au-dessus de 300°, sublimable; fondu avec le perchlorure de phosphore, refroidi pour être additionné d'alcool méthylique et chauffé de nouveau, il se change en isophtalate de méthyle. Cet éther, séparé par l'eau du perchlorure en excès et purifié par cristallisation dans l'alcool, fond à 62°-63°. M. Baeyer a indiqué 64°-65° pour point de fusion du même corps. Ces deux caractères ne laissent aucun doute sur l'identité de l'acide extrait du bibromure fusible à 77° avec l'acide isophtalique.

Glycol métaxylénique, métatolylénique, isophtalique

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} CH^2OH \\ CH^2OH \end{array} \right.$$

Il se prépare comme l'orthoglycol en saponifiant le bromure au réfrigérant ascendant par une solution titrée de carbonate de potasse. La composition du bibromure a été contrôlée par un dosage alcalimétrique de la quantité de carbonate neutralisé pendant la saponification. Au bout de sept heures d'ébullition, on évapore à sec au bain-marie sous pression réduite; on reprend par l'éther qui dissout le glycol. Cette solution abandonnée à l'évaporation spontanée laisse un dépôt cristallin, blanc, opaque, de saveur amère : c'est le glycol métaxylénique.

Analyse.

Corps brut.		Corps pur.		Théorie.
Matière......	0,270	Matière......	0,305	»
C pour 100...	68,70	C pour 100..	69,20	69,57
H »	7,48	H »	7,40	7,25

Par ordre de pouvoir dissolvant, l'alcool, l'eau, l'éther, la benzine s'évaporent en laissant le corps à l'état surfondu, si bien qu'il n'apparaît qu'en microlithes maclés à extinctions obliques par rapport à la ligne de macle. La partie gauche du faisceau s'éteint à 27°; la partie droite à 44°. Tous les cristaux sont négatifs et leurs axes très rapprochés; cependant la superposition des éléments ne permet pas de certifier cette dernière propriété.

Remarque. — Les composés de la métasérie cristallisent difficilement et sont très altérables.

Ce glycol est soluble dans l'éther qui l'enlève partiellement à la solution aqueuse. L'eau en dissout plus de son poids à 10° et le retient en sursaturation au point qu'un germe semble indispensable à la prise en cristaux, si bien

qu'on peut le croire soluble en toutes proportions. Le glycol métaxylénique fond à 46°-47° et demeure longtemps en surfusion. Il est sublimable entre deux verres de montre et fond alors à 47°. Sa densité liquide est 1,135 à 53° ou 1,161 à 18° (en surfusion). Son coefficient de dilatation ne diffère pas sensiblement de celui de l'orthoglycol, car les deux alcools placés successivement dans un même réservoir thermométrique et chauffé de façon à parcourir une longueur capillaire identique ont exigé une élévation de température égale :

17°,3 pour l'orthoglycol, entre 36° et 52°.
17°,7 » le métaglycol, » 60° et 77°.

J'ai constaté en outre sur l'orthoglycol que la dilatation était régulière, même lorsque le liquide surfondu s'abaissait au-dessous du point de fusion : une égale longueur de la tige capillaire est en effet parcourue, quand le liquide s'élève de 60°,2 à 67° ou de 66° à 72°,8. Chauffé avec une solution bromhydrique concentrée, il régénère le bibromure qui lui a donné naissance [1].

Bichlorure métaxylénique, métatolylénique isophtalique

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} CH^2Cl \\ CH^2Cl \end{array} \right. .$$

Ce corps se prépare en faisant bouillir le glycol métaxylénique dissous dans l'acide chlorhydrique concentré. Une huile lourde tombe au fond du vase et se concrète le

---

[1] Le glycol métaxylénique semble oxydable à la longue par l'oxygène de l'air ; son point de fusion varie : j'ai trouvé sur un vieil échantillon 49°, sur un autre plus ancien 48°-52°, en même temps la teneur du produit en carbone et en hydrogène avait notablement diminué (C pour 100, 66,4 ; H, 6,66). Le glycol orthoxylénique présente une particularité analogue. Ces glycols dissolvent facilement les sels minéraux, surtout le bromure de potassium : il faut parfois tenir compte de cette propriété dans l'analyse de ces corps,

lendemain en cristaux incolores, fusibles à 34°,2 après compression et à 34°,1 après sublimation.

Analyse.

Matière.	Cl pour 100.	
0,300	40,13	au lieu de 40,57

Sa persistance à demeurer surfondu est remarquable. Un cristal de métabromure à la température de 30° ne trouble pas la surfusion, ce qui démontre que les deux corps ne sont point isomorphes.

L'éther, l'alcool, le chloroforme, les pétroles sont des solvants de ce corps. Sa densité solide est 1,302 à 20°; sa densité liquide 1,202 vers 40°. Il bout entre 250° et 255°.

Les microlithes déposés d'une solution éthérée s'éteignent très obliquement (36°, 37°, même 42°). Ils sont positifs. Des cristaux plus grands formés par évaporation d'une solution d'éthers de pétroles présentent certaines faces symétriques, d'autres sont couchés parallèlement au plan g^1. Ces derniers s'éteignent encore obliquement par rapport à l'arête d'allongement. Le plan des axes, qui est perpendiculaire à la face g^1, est incliné de 25° sur cette arête.

L'obliquité des extinctions porte à classer ces cristaux dans le système triclinique ou dans le système monoclinique. La présence de faces symétriques tranche en faveur de ce dernier système.

Quoique les fonctions chimiques des dérivés xyléniques ne laissent aucun doute sur leur constitution, j'ai pris la densité de vapeur du métachlorure : en opérant par la méthode de V. Meyer, dans la diphénylamine, j'ai trouvé sur un échantillon brut 6,26; sur un autre échantillon purifié par cristallisations et compression, 6,01 au lieu de 6,05 (théorie) :

Matière employée.......... $0^{gr},180$

Volume de gaz, $24^{cc},5$ (azote) ; température, $12°$; pression atmosphérique corrigée, 760,4.

$$D = \frac{0,180 \times (1 + 12\alpha) \times 760}{24,5 \times 1,293 \times 750} = 6,011.$$

II. — Dérivés monosubstitués des xylènes.

Les dérivés monobromés des xylènes se préparent, comme les dérivés bisubstitués, en laissant tomber goutte à goutte la quantité théorique de brome dans le carbure chauffé entre 140° et 160°. Je rappelle que MM. Radziszewski et Wispek ont vraisemblablement préparé les deux bromures isomères.

Bromure d'orthoxylyle : monobromure d'orthoxylène

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} CH^2Br \\ CH^3 \end{array} \right. .$$

Ce composé se trouve dans les portions qui passent entre 170-175°, sous une pression mercurielle de 5^{mm}. A l'air libre, il distille entre 217°-221°, mais avec une décomposition partielle qui devient très notable quand on se sert de bouchons en caoutchouc. Cette opération est extrêmement pénible pour les yeux de l'opérateur, à cause des vapeurs irritantes qui se dégagent ; les rendements sont mauvais.

Alcool orthoxylique : orthotolylique

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} CH^2OH \\ CH^3 \end{array} \right. .$$

Sans chercher à purifier complètement ce bromure, je l'ai saponifié par 40 à 50 fois son poids d'eau alcaline en le faisant bouillir dix heures au réfrigérant ascendant. L'alcool orthoxylique reste dans le liquide filtré : l'évapora-

tion de l'eau, même sous pression réduite, n'en permet pas la séparation, car il est entraîné par la vapeur d'eau. Sans une très légère odeur aromatique, il semblerait que le solvant ne retient rien en solution. L'eau saturée de carbonate de potasse ou de chlorure de potassium pur laisse surnager un corps solide qui est l'alcool orthoxylique, comme l'indiquent l'analyse et l'examen de ses propriétés chimiques :

Matière, 0,272, correspondant à $CO^2 = 0,721$, $H = 0,195$,

d'où

C................	72,30	pour 100 au lieu de	72,70
H................	7,96	»	7,57

L'alcool orthoxylique, blanc, dur, a une faible odeur aromatique et une saveur amère très peu prononcée; il fond à 34°,2, bout vers 217° sous la pression de 757, et peut rester en surfusion pendant plusieurs jours. Il est soluble dans 100 parties d'eau froide, 66 d'eau bouillante, plus encore dans l'éther et l'alcool. Sa densité solide est environ 1,08, sa densité liquide 1,023 à 40°. Vus au microscope, les cristaux élémentaires de l'alcool orthoxylique déposés d'une solution alcoolique s'éteignent presque tous longitudinalement; dans un même faisceau, cependant, quelques cristaux sont positifs, comme si la face d'aplatissement contenait les axes d'élasticité β et γ. Les axes optiques sont dans le sens de l'allongement, et les clivages parallèles à la face d'aplatissement : la forme cristalline appartient donc vraisemblablement au système orthorhombique. Oxydé en liqueur tiède et alcaline par le permanganate de potasse, il se change en acide orthotoluique, fusible à 103°, ce qui démontre que l'alcool étudié dérive bien de l'orthoxylène.

Chlorure d'orthoxylyle

$$C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CH^2Cl \\ CH^3 \end{matrix} \right. .$$

Il se forme quand on attaque l'alcool par l'acide chlorhydrique concentré; mais, malgré un contact de plusieurs jours, on ne l'obtient pas chimiquement pur. Il reste des traces d'alcool inattaqué qui, à la distillation, réagissent sur le chlorure et donnent des produits de polymérisation.

Bromure de métaxylène, de métaxylyle, de métatolyle

$$C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CH^2Br \\ CH^3 \end{matrix} \right. .$$

La préparation de ce composé est analogue à celle de l'orthobromoxylyle. Le métadérivé passe en grande quantité avec décomposition entre 215°-220°, sous la pression 760^{mm}. Toutefois il incommode un peu moins que l'orthodérivé.

Alcool métaxylique, métatolylique

$$C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CH^2OH \\ CH^3 \end{matrix} \right. .$$

Ce composé s'obtient comme son isomère, et sa préparation offre les mêmes difficultés. Ainsi que l'alcool orthoxylique, il est entraîné par l'eau et n'en est séparé que par addition de sels potassiques.

Analyse.

Corps surnageant, matière 0,374; corps distillé, matière 0,244.

Pour 100.			Théorie.
C........	79,20	78,55	78,60
H.......	8,41	8,32	8,25

L'alcool métaxyllique est liquide, légèrement odorant, peu amer, incolore, distille vers 217°, s'épaissit vers —21°, mais ne se congèle pas. Il est soluble dans 20 parties d'eau froide environ, un peu plus soluble à chaud, beaucoup plus encore dans l'éther et l'alcool. Sa densité à 0° est 1,036, et non 0,915 comme l'indique M. Radziszewki (¹). Par oxydation à l'aide du permanganate en solution tiède et alcaline, on obtient l'acide isotoluique ou métatolylique fusible à 107°-108°, correspondant à la série du métaxylène.

Chlorure métatolylique, métaxylique

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} CH^3 \\ CH^2Cl \end{array} \right. .$$

C'est le produit obtenu à l'état impur par MM. Grimaux et Volrath en partant du xylène de la houille. M. Gundelach l'a isolé en chlorurant le métaxylène. Il prend également naissance quand on fait bouillir l'alcool métaxylique avec de l'acide chlorhydrique.

CHAPITRE III.

I. — Propriétés générales des alcools primaires aromatiques.

Le glycol paraxylénique se distingue des glycols de la série grasse par les caractères suivants, que M. Grimaux a signalés :

1° Les hydracides l'éthérifient complètement.

2° La potasse alcoolique transforme ses éthers en éthylines.

Ces propriétés sont communes à tous les alcools aromatiques, et c'est, je le rappelle, en utilisant l'action de l'acide chlorhydrique sur les alcools, que j'ai obtenu pour la première fois les chlorhydrines xyléniques et mésicériques.

(¹) *Berlin. Berichte*, p. 1744; 1882.

Je vais indiquer d'autres réactions communes aux corps aromatiques.

3° *Action des hydracides sur les éthylines.* — Les éthylines aromatiques elles-mêmes s'éthérifient par les hydracides; la monoéthyline paraxylénique en particulier se dissout dans l'acide chlorhydrique et s'y transforme en dichlorure dès qu'on élève la température ([1]).

4° *Action des alcools sur les éthers.* — L'action inverse de l'alcool sur les chlorures et les bromures aromatiques se fait aussi à toutes les températures, si bien que la réaction semble réversible, et l'on est conduit à chercher la limite de la décomposition de l'éther simple par l'alcool.

Avant d'indiquer les résultats auxquels je suis arrivé, je fais remarquer que, dans la série grasse, M. Berthelot ([2]) a le premier signalé l'action de l'alcool sur les éthers glycériques, et que MM. Friedel et Crafts ont établi la généralité du phénomène en complétant l'étude de l'éthérification ([3]). J'ajoute que certains éthers gras sont décomposés par les alcools : je l'ai constaté en faisant réagir à la température de 100° l'alcool ordinaire sur l'oxalate de méthyle ou l'esprit de bois sur l'oxalate d'éthyle ; parmi les produits de décomposition, on trouve une grande quantité d'acide carbonique.

Je reviens aux éthers simples aromatiques, et vais d'abord comparer la vitesse de saponification par l'alcool des trois bromures xyléniques.

On abandonne en tubes scellés des poids égaux d'alcool et de bibromures à une température de 30° à 32°. De temps à autre, on ouvre des tubes et on dose l'acide mis en liberté

([1]) Le corps solide obtenu à l'ébullition fond à 100° après purification par l'alcool et contient 39,7 pour 100 de chlore au lieu de 40,40. Matière employée, $0^{gr},274$.

([2]) BERTHELOT, Thèse, 1854 : *Action de la glycérine sur l'éther butyrique*, p. 51; *Action de l'alcool sur la monobenzoïcine*, p. 78.

([3]) FRIEDEL et CRAFTS, *Bull. de la Soc. chim.*, p. 100; 1864.

à l'aide d'un compte-gouttes rempli de soude titrée et de phtaléine (pour obtenir la soude exempte de carbonate, je dissolvais le sodium dans l'eau).

	Quantité d'acide libre après		
	46h. gouttes	120h. gouttes	216h. gouttes
Paraxylène bibromé......	3	5	8
Orthoxylène bibromé.....	10	15	25
Métaxylène bibromé.....	16	27	72 (¹).

Au bout de deux cent seize heures les quantités d'éthers solides disparues sont à peu près proportionnelles aux quantités d'acide libre, car

Le parabromure avait perdu sur	400 mgr	23 mgr
L'orthobromure	» »	48
Le métabromure	» »	140

1° Les éthers simples aromatiques sont notablement attaqués par l'alcool à des températures où l'attaque des éthers gras par l'alcool n'est pas sensible.

2° La vitesse de saponification est maxima pour le métadérivé, minima pour le paradérivé.

A 100° le même mélange est si vivement attaqué en quelques heures qu'il est impossible de doser le bromure restant dissous dans les éthylines. Une faible pression se fait sentir dans les tubes et l'odeur de bromure d'éthyle se manifeste :

	Quantité d'acide libre au bout de			
	5m. gouttes	15m. gouttes	6h. gouttes	22h. gouttes
Paraxylène bibromé........	5	24	60	40
Orthoxylène »	11	25	58	42
Métaxylène »	19	31	60	40
Mésitylène »	14	»	46	42 (²).

(¹) Le liquide avait rougi.

(²) 42 gouttes correspondent ici à 6 pour 100 environ du brome total contenu dans le bibromure primitif.

Les vitesses d'éthérification conservent donc le même sens que dans le cas précédent jusqu'à ce qu'une première limite, correspondant à un maximum d'acide libre, soit atteinte; après quoi la marche du phénomène est identique pour les trois isomères, si du moins l'on se règle, pour l'observer, sur les quantités d'acide mises en liberté. Le dérivé mésitylénique se comporte d'une manière analogue. La considération des vitesses de saponification est ici intéressante; elle explique les erreurs commises par MM. Rayman, Radziszeswki et Wispek.

J'ai dit combien il était difficile d'obtenir le métaxylène exempt de paraxylène. Il en résulte que, si l'on bromure un mélange des deux carbures et qu'on purifie ensuite par l'alcool les produits formés, ce solvant ne laisse déposer que le parabromure, l'autre dérivé s'altérant beaucoup plus vite au contact de l'alcool. Le même raisonnement s'applique au dérivé de l'orthoxylène.

Il reste à prouver :

1° Que les autres alcools de la série grasse, comme l'hydrate d'éthyle, décomposent les éthers aromatiques ;

2° Que les chlorures aromatiques sont, comme les bromures, altérés par les alcools.

Dans ce but, on chauffe en tubes scellés l'alcool amylique et les produits de substitution dans les proportions indiquées par l'équation

$$C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CH^2Br \\ CH^2Br \end{matrix} \right. + 2C^5H^{11},OH = C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CH^2OC^5H^{11} \\ CH^2OC^5H^{11} \end{matrix} \right. + 2HBr.$$

	Quantités d'acide libre au bout de			
	6h. gouttes	22h. gouttes	23h. gouttes	54h. gouttes
Bibromure de paraxylène...	28	24	24	24
» orthoxylène..	25	26	»	»
» métaxylène ..	»	26	»	»
» bichlorure...	26	26	35	24

	Bibromure inattaqué.			
	mgr	mgr	mgr	
Paraxylène (sur 400mgr)..	185	»	»	»
Orthoxylène »	196	165	190	»
Métaxylène »	»	60	»	»
Bichlor. parax. (sur 294).	277	258	»	167

On voit :

1° Que tous les alcools réagissent sur les éthers aromatiques;

2° Que la formation d'acide libre qui prend naissance dans la décomposition des bromures tend vers une limite qui est la même pour les trois isomères, 5 pour 100 environ de l'acide total, quoique la quantité de bromure inattaqué soit manifestement moindre dans la série métaxylénique.

3° Les chlorures sont moins altérables par l'alcool que les bromures.

La décomposition presque totale du dérivé métaxylénique prouve que cette série donne facilement des bromoamylines, comme si une moitié de l'alcool suffisait à transformer l'éther aromatique tandis que l'autre moitié absorbe l'acide bromhydrique mis en liberté pendant la transformation, ainsi qu'il résulte du titrage. Ce sont ces faits qu'expriment les formules suivantes :

$$C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CH^2Br \\ CH^2Br \end{matrix} \right. + C^5H^{11},OH = C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CH^2OC^5H^{11} \\ CH^2Br \end{matrix} \right. + HBr,$$

$$C^5H^{11},OH + HBr = C^5H^{11}Br + H^2O.$$

Cette remarque explique pourquoi on n'arrive pas à une limite unique de décomposition pour les bromures. Des réactions secondaires, variables avec la nature des corps, viennent entraver l'antagonisme entre l'action directe et l'action inverse.

Conclusion. — Il ressort de ces expériences qu'il faut se garder d'employer les alcools pour purifier les éthers simples aromatiques, surtout ceux de la métasérie.

5° *Action de l'eau.* — Les trois bromures xyléniques dérivent de glycols primaires, puisque chacun d'eux, par oxydation, donne un acide possédant le même nombre d'atomes de carbone ; ils devront donc, à l'égard de l'eau, suivre les lois établies par MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles et avoir une limite de saponification identique, à l'encontre des éthers gras isomères provenant d'alcools primaires, secondaires, tertiaires.

Pour vérifier ce fait important, j'ai chauffé, en tubes scellés à 100°, des quantités d'éthers bromhydriques et d'eau calculées selon l'équation

$$C^6H^4(CH^2Br)^2 + 2H^2O = C^6H^4(CH^2, OH)^2 + 2HBr,$$

puis j'ai dosé l'acide bromhydrique mis en liberté à l'aide d'une solution titrée de soude obtenue par dissolution de sodium dans l'eau. Les tubes renfermant le mélange étaient assez petits pour maintenir l'eau liquide. Afin de remplir cette condition, je me servais (pour 0,84 de bromures) des tubes de dégagement communément usités (diam. : 2^{mm} à 3^{mm}; long. : 50^{mm}). Dans un tel tube, fermé à une extrémité, je plaçais le bromure, et j'étirais l'autre extrémité sans la fermer; j'abandonnais plusieurs jours tube et bromure dans le vide, enfin j'introduisais l'eau à l'aide d'une pipette effilée, et je fermais à la lampe.

Voici les résultats obtenus :

	Quantités d'acide libre (gouttes) après			
	1 h. 45 m.	22 h.	114 h.	216 h.
Bibromure de paraxylène $C^6H^4(CH^2Br)^2$.........	28	45	47	décomposé
Bibromure d'orthoxylène $C^6H^4(CH^2Br)^2$.........	12	48	65 (devenu brun)	Id.
Bibromure de métaxylène $C^6H^4(CH^2Br)^2$.........	8	45	48	Id.
Bibromure de mésitylène $C^6H^3(CH^3)(CH^2Br)^2$...	»	30	48	Id.

Il n'y a donc pas limite à proprement parler, mais temps d'arrêt dans la décomposition, après quoi les corps se charbonnent. Le temps d'arrêt se fait lorsque 9 pour 100 environ de l'acide total sont mis en liberté. La destruction totale des bromures est probablement due à la déshydratation lente des glycols par l'hydracide gazeux, et aux polymérisations résultant de la déshydratation. On remarque que cette limite s'écarte de celle que fournissent les alcools gras mono et polyatomiques [1], car M. Villiers a donné 87,7 pour limite du système inverse $C^2H^6O + \frac{1}{2}HCl$. On trouverait donc pour le système $C^2H^6O + HCl$ un nombre plus petit et se rapprochant de la limite indiquée par MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles pour les alcools monoatomiques et les acides gras. Malgré ces différences entre les corps gras et les corps aromatiques, nous pouvons affirmer :

1° Que les bromures glycoliques primaires aromatiques ont tous même limite de décomposition par l'eau (arrêt à la même limite);

2° Que la vitesse seule de saponification les distingue;

3° Que les bromures xyléniques qui résistent le mieux à l'action des alcools sont ceux qui résistent le moins à celle de l'eau.

Quand on ajoute un excès d'eau, la vitesse de saponification augmente. Nous avons vu précédemment qu'au bout de $1^h 45^m$ le paraxylène dégage une quantité d'acide représentée par 28. Un autre tube chauffé en même temps et contenant le double d'eau a fourni une quantité d'acide égale à 42.

Contre toute attente, la limite de saponification des chlorures est inférieure à celle des bromures : elle s'élève à 4 pour 100 environ de l'acide total.

---

[1] VILLIERS, Thèse n° 447, F. S. P.; juillet 1880.

	A 100° HCl libre (gouttes) après		
	6h.	24h.	50h.
Chlorure paraxylénique......	15	19	21
» mésitylénique......	»	»	16

	A 135°-140° acide libre (gouttes) après	
	45h.	65h.
Chlorure paraxylénique..........	21	22
» mésitylénique..........	20	»

La limite est indépendante de la température. A 140° le dérivé xylénique commençait à noircir dans la dernière expérience.

6° *Action de l'éther vinique.* — L'éther réagit sur les bromures aromatiques dès la température de 100°. Après un contact de quelques heures, à 180°, ces deux corps donnent du bromure d'éthyle qui distille entre 40° et 50°. Quoique mélangé d'éther, le liquide condensé est plus lourd que l'eau, un peu soluble, sucré; il brûle avec une flamme verte. La formule suivante rend compte du phénomène

$$C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CH^2Br \\ CH^2Br \end{matrix} \right. + 2 \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} \left. \right\} O = C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CH^2OC^2H^5 \\ CH^2OC^2H^5 \end{matrix} \right. + 2\, C^2H^5Br.$$

Cette réaction ne semble pas limitée. En chauffant en effet de l'éther ordinaire et des bromures ou chlorures aromatiques en tubes scellés et en proportions indiquées par l'équation précédente [1], la quantité de corps solides inattaqués est bien petite au bout de 96 heures, ainsi qu'il résulte de ce Tableau :

(1) La contenance des tubes scellés est environ 7 à 8 fois le volume de l'éther. Bromure employé dans chaque expérience : 1gr,003.

Action de l'éther ordinaire :

Températures observées : 157°, 167°, 158°, 160°, 150°, 167°.

	Quantités de bromures inattaqués pour 100 au bout de		
	17h.	43h.	96h.
Parabromure $C^6H^4(CH^2Br)^2$.....	32	6,5	2
Métabromure »	»	6	1,2
Parachlorure $C^6H^4(CH^2Cl)^2$......	»	28	plus de 6

Parabromure inattaqué à 200° au bout de quarante heures : 1,1 pour 100.

On voit donc que :

1° *L'attaque augmente avec le temps et avec la température jusqu'à disparition des bromures;*

2° *Que les chlorures sont aussi attaqués par l'éther quoique moins rapidement que les bromures.*

L'éthyline est, avec le bromure d'éthyle, le principal résultat de l'opération ; cependant j'ai constaté la formation de traces d'acide bromhydrique et d'eau, quoique l'éther ait été distillé deux fois sur le sodium.

La présence de l'hydracide est certainement liée à celle de l'eau. J'ajoute que les mélanges prennent avec le temps une teinte brune de plus en plus foncée; seul le tube de parachlorure, chauffé pendant 43 heures, était resté à peu près incolore.

Conséquence. — La réaction n'étant point limitée, un excellent moyen d'obtenir les éthylines aromatiques consistera à chauffer vers 150° les bromures et chlorures correspondant aux éthylines avec un excès d'éther ; mais on devra se garder de laisser un espace vide trop considérable dans le tube scellé.

II. — Relations d'isomérie.

Après avoir isolé les dérivés de l'ortho et du métaxylène, j'ai cherché si leurs propriétés physiques se reliaient à celles du paraxylène par des relations simples. Dans ce but, j'ai déterminé avec soin les points de fusion de ces corps, leur densité, et, pour apporter plus de rigueur dans les comparaisons, j'ai refait les dérivés tollyléniques décrits par M. Grimaux en partant du paraxylène cristallisé : mes résultats concordent avec les siens.

Les points de fusion indiqués plus bas ont été fixés en plaçant le corps dans un tube capillaire accolé au réservoir d'un thermomètre.

La décomposition par l'eau des éthers et la difficulté de les mouiller laissent quelques incertitudes sur la valeur des densités solides, et les densités liquides ne présentent pas toute la précision que comporte la méthode habituelle, à cause des températures élevées auxquelles il faut recourir ; cependant l'erreur dans les deux cas n'affecte guère que la troisième décimale. Pour trouver les densités liquides, le corps fondu au bain d'huile était aspiré à la hauteur d'un repère marqué sur le col d'un réservoir jaugé. Ce réservoir avait la forme d'une ampoule terminée par deux tubes capillaires. Pour densité liquide, je prenais, à la température du bain d'huile, le rapport du poids du corps contenu dans l'ampoule au volume de celle-ci. Les résultats obtenus dans ces recherches sont l'objet des Tableaux suivants :

I. — Points de fusion.

	Paraxylène.	Orthoxylène.	Métaxylène.
Bibromure	143	94,9	77
Bichlorure	100,5	54,8	34,2
Glycol	113	62	46,5
Carbures	16	?	?

De l'inspection de ce Tableau il ressort que :

Relation. — D'une série à une autre, la différence entre les points de fusion des composés similaires est constante. Elle est égale à 66° de la série du paraxylène à celle du métaxylène et à 45°-48° de la série du paraxylène à celle de l'orthoxylène.

Cette relation n'a lieu que si *tous* les groupes latéraux sont altérés de la même façon par voie de substitution, ou par une double décomposition réversible (cas des glycols); elle ne s'étend ni aux acides ni aux corps dérivant des produits de substitution par une réaction non réversible.

On est conduit à rechercher si la relation précédente s'applique aux carbures. Refroidissons l'orthoxylène dans le chlorure de méthyle; il se solidifie rapidement lorsque la température du chlorure de méthyle descend au-dessous de —30°, et un thermomètre plongé dans le carbure remonte à —27°, —28°. En opérant sur un autre échantillon, le thermomètre s'est maintenu à —28°,5 pendant la fusion du solide. La théorie exigerait —29°,7 ou —32°, selon que l'on compare les points de fusion des chlorures ou ceux des bromures. L'accord est suffisant.

Le métaxylène, maintenu à —50° pendant près d'une heure, ne se prend pas en cristaux, mais s'épaissit et se trouble. Lorsqu'on descend au-dessous de cette température, soit à l'aide du dispositif employé par M. Troost (chlorure de méthyle dans lequel passe un courant d'air sec refroidi), soit à l'aide de l'acide carbonique, le carbure se prend en masse solide, dure, opaque, qui fond de — 54° à — 53° du thermomètre à alcool. Sa contraction entre + 12° et + 55° (solide) est environ $\frac{1}{10}$ du volume primitif. En résumé, les points de fusion prévus pour les carbures sont voisins des points donnés par l'observation :

	Point prévu.	Trouvé.
Orthoxylène......	— 29° — 32°	— 28°,5
Métaxylène......	— 50°	— 53°

II. — Densités.

		Paraxylène.	Orthoxylène.	Métaxylène
Bromures	D solide........	2,010	1,934	1,734
	D liquide.......	1,850 (155°)	1,680 (95°)	1,615 (80°)
Chlorures	D solide........	1,343	1,333	1,302
	D liquide.......	»	1,250 (à 70°) 1,150 (surfondu à 20°)	1,202 (40°)
Glycols, liquide.............		1,094 (135°)	1,138 (75°)	1,135 (53°) 1,161 (18°)
Carbures, liquide à 24°,5....		0,858	0,876	0,861

Le carbure le moins dense possède un point de solidification plus élevé que celui des autres carbures, tandis que le contraire se remarque pour les chlorures et les bromures. Les densités des corps isomères ne suivent donc pas la même loi que les points de fusion [1].

Le volume atomique d'un élément chimique dépendant de la position du groupement dont il fait partie, les intéressantes remarques de M. Kopp sur les volumes moléculaires des corps de la série grasse ne s'appliquent pas aux corps aromatiques. Il convient cependant de noter que la différence est moins grande entre densités liquides qu'entre densités solides.

Dans une série donnée, il existe une relation entre la

(1) Cependant j'ai constaté que la contraction éprouvée par les carbures en se solidifiant augmente du métaxylène au paraxylène :

De 12° à — 55° (solide) le métaxylène se contracte de 9 à 10 pour 100.

De 12° à — 30° (solide) l'orthoxylène se contracte de 10 pour 100, environ.

De 12° à — 0° (solide) le paraxylène se contracte de 11,5 pour 100, environ.

De sorte que :

La densité solide du paraxylène se rapprocherait de......			0,960
»	de l'orthoxylène	»	0,964
»	du métaxylène	»	0,950

Ces données approximatives permettent de conclure que plus un isomère se contracte en passant de l'état liquide à l'état solide, plus son point de solidification s'élève.

composition chimique et la densité, car le carbure est moins dense que le chlorure, et le chlorure moins dense que le bromure : cette relation se simplifie, se réduit à la proportionnalité, quand les corps envisagés sont isomorphes ([1]).

Ainsi, le chlorure et le bromure paraxyléniques (qui sont isomorphes d'après les déterminations de M. Friedel) ont même volume atomique (1,31; 1,306). Il en est de même pour les orthodérivés (1,35; 1,31), tandis que dans la série du métaxylène la disproportion des volumes atomiques est frappante (1,51; 1,34); or, l'examen optique du métabromure et du métachlorure démontre que ces corps ne sont pas isomorphes. Nous l'avions déjà constaté.

On voit par cet exemple toute la réserve qu'il faut apporter dans le rapprochement des propriétés physiques et chimiques des corps. L'examen des deux premières séries tendrait à prouver que la substitution du brome au chlore dans les chaînes latérales de composés isomères entraîne toujours l'isomorphisme, conclusion démentie par les corps de la série du métaxylène.

III. — Relations cristallographiques.

Les travaux des cristallographes ont fait ressortir des relations entre la constitution chimique des corps et leur forme cristalline ([2]).

On voit par le Tableau suivant que certains angles sont communs aux cristaux des trois séries, et qu'entre leurs formes il existe par conséquent des liens. Ce Tableau est malheureusement incomplet, à cause de la difficulté que l'on éprouve à faire cristalliser les glycols et les dérivés du métaxylène. J'indique les écarts extrêmes donnés le plus souvent par des échantillons différents.

([1]) M. Mallard a fait la même remarque pour les corps minéraux (*Encycl. chim.* de M. Fremy, p. 702, I).
([2]) Dana, Hinrich, Hiortdahl, Groth et ses élèves, etc.

Angles observés.

Série paraxylénique : Chlorure et bromure isom...	46°30′ / 48°	93°,13′	98°48′ / 98°30′	113°20′ / 114°	115°
Orthoxylénique : Chlorure et bromure isomorphes..	132° (compl. 48°) / 130°30′ (compl. 46°30′)	76°	98°30′	125° / 124°	» / »
Glycol orthoxylénique....	»	76°30′	97°30′ / 98°	109°	59°
Bromure métaxylénique...	46° / 47°5′	» / »	98° / 97°30′	111°?	»

Les angles communs à tous ces corps ne se rapportant pas toujours à des faces analogues, j'ai dû chercher si entre les paramètres des bromures on retrouve les relations signalées par M. Schrauf, de Vienne, pour les corps oxygénés (1).

Le Mémoire de M. Schrauf se résume ainsi :

Les carbures oxygénés appartenant aux systèmes orthogonaux ou au système monoclinique (pourvu que l'arête inclinée se rapproche de 90°) ont deux paramètres sensiblement égaux si leur molécule contient : 1° *nombre égal d'atomes de carbone et d'hydrogène,* ou 2° *nombre égal d'atomes de carbone et d'oxygène, quelle que soit la fonction chimique.*

Exemple.

	I. Tartramide $C^4H^4AzO^2$.......	0,813	1	$\frac{1}{2}$(0,801)	$\frac{a}{c}=1,015$
$\tau_1 = 88°$	Paranitraniline $C^6H^6Az^2O^2$....	2(1,017)	1	1,42	$\frac{a}{b}=1,017$
$\tau_1 = 84°50'$	Tribenzylamine $C^{21}H^{21}Az^3$.....	1,224	1	1,013	$\frac{a}{c}=1,013$
$\tau_1 = 81°30'$	Acide anisique $C^8H^8O^3$.......	$\frac{3}{2}$(1,033)	1	$\frac{1}{3}$(1,084)	$\frac{a}{b}=1,033$
	II. Mannite.....................	0,574	0,608	1,265	$\frac{b}{a}=1,059$
	Sorbine.....................	0,574	0,602	$\frac{2}{3}$(1,140)	$\frac{b}{a}=1,049$ (2)

(1) *Zeitschrift für Krystallographie*, IX, 3, p. 265.

(2) J'indique avec intention par l'exemple de ces deux corps les résultats

Je passe la considération théorique de *polarité axiale* invoquée par M. Schrauf pour expliquer ses résultats. (La matière se grouperait autour des axes cristallographiques de façon que les atomes, à la suite les uns des autres, interceptent sur les axes des longueurs déterminées, dites *atomètres*.)

J'arrive à une deuxième proposition énoncée par M. Schrauf.

Les corps polymères sont homomorphes, c'est-à-dire que, a, b, c étant les paramètres d'un cristal, a', b', c' les paramètres d'un cristal polymère, deux paramètres sont égaux chacun à chacun $b = b'$, $c = c'$.

Exemple.

Cantharidine $C^{10}H^{12}O^{4}$	0,5388	1	$\frac{2}{3}$(1,341)
Xanthoxyline $C^{20}H^{24}O^{8}$	0,6102	1	1,3307

$$\eta = 97°30'.$$

L'ortho et le parabromure appartiennent au système monoclinique avec une inclinaison faible : la première condition posée par M. Schrauf se trouve donc remplie. Voyons alors si, malgré la présence du brome, l'égalité de deux paramètres subsiste, et cherchons ce que devient l'*homomorphisme* dans le cas d'isomérie. Les paramètres ont été calculés d'après les données suivantes, grâce aux indications de M. Michel Lévy.

Données.

Orthochlorure	$mm = 76°$	$e^1e^1 = 102°$	$ph^1 = \eta = 98°$
Parachlorure (M. Friedel)	$mm = 48°$	$pa^1 = 115°$	$ph^1 = \eta = 99°$

---

les moins concordants du tableau de M. Schrauf, afin de montrer la limite maxima des écarts admise par ce savant.

Résultats.

Orthochlorure... $a = 0,919$ $b = 1$ $c = 0,889 \frac{c}{a} = 1,035$

Parachlorure.... $\begin{cases} a' = 2,273 & b' = 1 & c' = 7,34 \\ 2\frac{1}{2}a'_1 = 2\frac{1}{2}(0,909) & b' = 1 & 8c'_1 = 8 \times 0,916 \end{cases}$

Les paramètres a et c de l'orthochlorure sont égaux, ou du moins dans les limites admises par le savant viennois; mais il semble difficile de croire à l'égalité de deux paramètres du parachlorure. La relation d'homomorphisme au contraire est applicable

$$\frac{a}{a'_1} = 1,011, \quad \frac{b}{b'} = 1.$$

De plus le rapport $\frac{c}{c'_1}$ se rapproche de l'inverse de $\frac{a}{a'_1}$ en supposant simple le rapport de 1 à 8 ([1]).

Je termine l'étude de ces isomères par deux remarques sur leurs propriétés optiques :

Tous sont extrêmement biréfringents; l'écartement des axes à l'intérieur du cristal (2V) est très grand, voisin de 90°.

L'écartement dans l'air 2E a pu être mesuré à quelques degrés près, grâce au dispositif imaginé par M. E. Bertrand. On a trouvé pour :

Orthobromure...............	155°
Métabromure................	125

Dans ces corps isomères, ayant des formes cristallines très voisines (des zones identiques), 2E augmente avec la densité.

M. Fouqué avait trouvé pour l'orthoglycol

$$2E = 134.$$

([1]) J'ai publié cette étude, quoique incomplète, parce qu'elle me paraît importante au point de vue des renseignements qu'elle donne sur le groupement de la matière dans les isomères aromatiques. La taille des cristaux est due à M. Werlein.

RÉSUMÉ.

En résumé, la première Partie de ce travail complète les recherches de M. Robinet sur les dérivés de substitutions latérales du mésitylène par la description des dérivés trisubstitués et de l'alcool triatomique correspondant. Cette glycérine est la seule que l'on puisse rattacher par oxydation à un acide tribasique ayant le même nombre d'atomes de carbone (acide trimésique.) Cette première Partie contient encore :

1° La description d'un glycol mésitylénique bromé dont l'examen conduit à des remarques sur la stabilité des chlorures et bromures alcooliques;

2° Une relation simple entre les points de fusion des dérivés mésityléniques.

La deuxième Partie traite des alcools diatomiques et monoatomiques des isomères du paraxylène, et de l'identité de leurs éthers chlorhydrique et bromhydrique avec les produits de substitution directe.

Dans la troisième Partie sont indiquées, d'une part les propriétés chimiques communes aux alcools et aux éthers aromatiques; d'autre part, quelques relations physiques entre les points de fusion, les densités, la forme cristalline et les propriétés optiques des produits isomériques de la série xylénique.

Ce Mémoire a été fait à l'École Polytechnique, au laboratoire de M. Grimaux, à qui je l'ai dédié en reconnaissance des précieux conseils qu'il m'a donnés.

J'ai dit ailleurs ce que je devais à M. Fouqué et à M. Michel Lévy. Il me reste à exprimer ma gratitude aux deux maîtres qui m'ont ouvert la carrière :

M. Fremy, dont les leçons à l'École Polytechnique m'ont acquis à la Chimie, a bien voulu accepter la tâche ingrate de diriger mes débuts dans son laboratoire du Mu-

séum. M. Schützenberger, à la Sorbonne et au Collège de France, a guidé mes premiers essais avec sollicitude, et m'a fait l'honneur de m'associer à quelques-uns de ses travaux.

Vu et approuvé.

Le 20 février 1885.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES.

MILNE EDWARDS.

Vu et permis d'imprimer.

Le 20 février 1885.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS.

GRÉARD.

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Théorie mécanique de la Chaleur; principe de l'équivalence. Application à la Chimie.

Vu et approuvé :
Paris, le 20 février 1885.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
MILNE EDWARDS.

Vu et permis d'imprimer :
Paris, le 20 février 1885.
Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,
GRÉARD.

10748 PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55

